

501,927

10/501927

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/066730 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 53/00 崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 平野 幸喜 (HIRANO, Koki) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 磯貝 修 (ISOGAI, Osamu) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 嶋崎 敏文 (SHIMAZAKI, Toshifumi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01059
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 3 日 (03.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-26396 2002 年 2 月 4 日 (04.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川 将 (NAKA-GAWA, Masaru) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



(54) Title: POLYPROPYLENE-BASED COMPOSITE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系複合樹脂組成物

(57) Abstract: A polypropylene-based composite resin composition in which: (1) the complex viscosity η^* as measured at 190°C and an angular frequency (ω) of 0.1 rad/s is 2,000 Pa·s or higher; (2) the storage moduli in shear G'_{100} , G'_{10} , $G'_{0.1}$, and $G'_{0.01}$ as measured at 90°C and angular frequencies of 100, 10, 0.1, and 0.01 rad/s respectively satisfy the following relationships (I) and (II); $\log(G'_{100}) - \log(G'_{10}) \geq 0.6$ (I) $\log(G'_{0.1}) - \log(G'_{0.01}) \leq 0.4$ (II) and (3) the storage modulus in shear $G'_{0.0251}$ as measured at 190°C and an angular frequency of 0.0251 rad/s is 60 Pa or higher. Even when injection-molded at a shortened molding cycle time, the composition is less apt to cause failures such as short shot, burrs, surface adhesion failures, deformation, and legginess.

[続葉有]

WO 03/066730 A1



(57) 要約:

本発明は (1) 190℃、角周波数 (ω) 0.1 rad/s における複素粘性率 η^* が 2000 Pa·s 以上で、(2) 90℃、角周波数 100、10、0.1 および 0.01 rad/s における剪断貯蔵弾性率 G'_{100} と G'_{10} 、 $G'_{0.1}$ と $G'_{0.01}$ が、各々式 (I) および式 (II) を満たし、

$$\log (G'_{100}) - \log (G'_{10}) \geq 0.6 \quad (I)$$

$$\log (G'_{0.1}) - \log (G'_{0.01}) \leq 0.4 \quad (II)$$

(3) 190℃、角周波数 0.0251 rad/s における剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ が 60 Pa 以上であるポリプロピレン系複合樹脂組成物を提供する。

この組成物は、射出成形における成形サイクルを短縮した場合でも、ショートショット、バリ、面貼り不良、デフォームおよび糸引き等の不良現象が発生し難い。

明細書

ポリプロピレン系複合樹脂組成物

技術分野

本発明は、射出成形における成形サイクルを短縮した場合でもショートショット、バリ、面張り不良、デフォームおよび糸引き等の不良現象が発生し難いポリプロピレン系複合樹脂組成物に関するものである。

背景技術

ポリプロピレン系複合樹脂組成物は、自動車用部品や家電部品等射出成形部品として良く用いられている。

成形は日に複数回行われるため、成形1回に必要な時間（成形サイクル）が長いと一日当たり成形できる製品の数が減少し、製品のコストが上昇する。

しかし、単純に成形サイクルを短くするような成形を行った場合、ショートショット、バリ、面張り不良、デフォームおよび糸引き等の不良現象が発生し、良好な製品を得ることができない。

従って、成形サイクルを短縮してもこれらの不良現象が発生し難い材料の開発が求められている。

成形性に優れた材料として、特開平10-45969号公報には、特定のメルトフローレート（MFR）を有するポリプロピレン、特定の動的粘断性挙動を有するエチレン- α -オレフィン構造のエラストマーおよびタルクからなる剛性-低温衝撃強度-成形性のバランスに優れたポリプロピレン系樹脂組成物、並びに特定のMFRのプロピレン-エ

チレンブロック共重合体およびエチレン- α -オレフィン共重合ゴムからなる優れた流動性、高剛性および低温衝撃強度を有するプロピレン系樹脂組成物が開示されている。

また、特開平 10-36466 号公報には、結晶性ポリプロピレン部の分子量分布が特定の範囲にあり、且つ MFR が特定の範囲にある剛性、耐衝撃性および熔融流動性に優れたプロピレン-エチレンブロック共重合体が開示されている。特開 2001-002841 号公報には、特定の MFR のプロピレン-エチレンブロック共重合体および特定のメルトインデックス (MI) のスチレン- (エチレン/1-ブテン) -スチレンブロック共重合体、スチレン- (エチレン/プロピレン) -スチレン共重合体および特定の MI のエチレン- α -オレフィン系エラストマーと、タルクからなる成形性、外観、剛性および耐衝撃性に優れた自動車部品用ポリプロピレン組成物が開示されている。

さらに、特開 2000-344978 号公報には、ホモポリプロピレン部の極限粘度が特定の範囲にあり、エチレン-プロピレン共重合部の極限粘度とホモポリプロピレン部の粘度の比が特定の範囲にある二種類のプロピレン-エチレンブロック共重合体、またはプロピレン-エチレンブロック共重合体と特定の極限粘度をもつエラストマーと、タルクからなる高剛性、高衝撃性および高流動性を有するプロピレン系樹脂組成物が開示されている。

しかし、上記に開示されている材料を用いて成形サイクルを短くした場合、充填時間の短縮は可能であるが、保圧時間を短縮した場合、ゲートシールが充分起こらないうちにスクリュウが後退するため、樹脂のバックフローが起こり、その結果、面張り不良やデフォームが発生する。

また、冷却時間を短縮した場合、糸引きが起こるため、糸がキャビテ

ィー内に残り、次の成形時に製品に付着し、外観不良を引き起こす。

このため、上記に開示されている材料では、成形サイクルの短縮には限界がある。

発明の開示

本発明は、このような状況下でなされたもので、射出成形における成形サイクルを短縮した場合でもショートショット、バリ、面張り不良、デフォームおよび糸引き等の不良現象が発生し難いポリプロピレン系複合樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、① (1) 190℃、角周波数 (ω) 0.1 rad/s における複素粘性率 η^* が 2000 Pa·s 以上で、

(2) 190℃、角周波数 100、10、0.1 及び 0.01 rad/s における剪断貯蔵弾性率 G'_{100} と G'_{10} 、 $G'_{0.1}$ と $G'_{0.01}$ が、各々式 (I) および式 (II) を満たし、

$$\log (G'_{100}) - \log (G'_{10}) \geq 0.6 \quad (I)$$

$$\log (G'_{0.1}) - \log (G'_{0.01}) \leq 0.4 \quad (II)$$

(3) 190℃、角周波数 0.0251 rad/s における剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ が 60 Pa 以上であるポリプロピレン系複合樹脂組成物、

② 190℃、剪断速度 $\dot{\gamma} = 1216 \text{ s}^{-1}$ におけるキャピラリー粘度が 100 Pa·s 以下で、示差走査熱量計 (DSC) で測定した冷却温度 10℃/分における結晶化温度が 120℃以上である上記①に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物、

③ (1) (A) 極限粘度 (135℃デカリン中) $[\eta]$ が 0.3 ~ 2.0 で、その立体規則性指標 I_c が 95% 以上である 25℃ p-キシレンおよび沸騰 n-ヘプタンに不溶な成分 60 ~ 96 質量%、(B) 極限粘度 (135℃デカリン中) $[\eta]$ が 1.5 ~ 9.0 で、エチレンに由来する単位を 10 質量% 以上含有する 25℃ p-キシレンに可溶な成分 4 ~ 40 質量%、よりなり且つメルトインデックス (MI) が 20 以上 (230℃、2.16 kgf) であるプロピレン-エチレンブロック共重合体 95 ~ 50 質量%、(2) メルトインデックス (MI) が 0.5 ~ 20 (230℃、2.16 kgf) であるエラストマーの一種又は二種類以上を 5 ~ 30 質量%、(3) 平均粒径 10 μm 以下のタルク 0 ~ 40 質量%、(4) 一次粒子径が 0.1 μm 以下の微粉末シリカ 0.3 ~ 10 質量%、および (5) 造核剤 0.0 ~ 0.3 質量%、からなる上記①または②に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物、

④ エラストマーが、エチレンと α -オレフィンの共重合体である上記③に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物、

⑤ エラストマーが、スチレン- (エチレン/1-ブテン) -スチレントリブロック共重合体 (SEBS) またはスチレン- (エチレン/プロピレン) -スチレントリブロック共重合体 (SEPS) である上記③に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物、

⑥ エラストマーが、エチレンと α -オレフィンの共重合体、スチレン- (エチレン/1-ブテン) -スチレントリブロック共重合体 (SEBS) およびスチレン- (エチレン/プロピレン) -スチレントリブロック共重合体 (SEPS) から選ばれる二種以上よりなる請求項 3 に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物および

⑦ 微粉末シリカが、アエロジルである上記③~⑥のいずれかに記載の

ポリプロピレン系複合樹脂組成物に関するものである。

図面の詳細な説明

図 1 は、本発明の実施例 3 および比較例 1 における角周波数 ω （横軸）－剪断貯蔵弾性率 G' （縦軸）の関係を示す図である。

図 2 は、本発明の実施例において、糸引きの評価に用いた金型（箱型製品）を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物は、（1）190℃、角周波数（ ω ）0.1 rad/s における複素粘性率 η^* が 2000 Pa・s 以上であり、好ましくは、5000 Pa・s 以上である。

複素粘性率 η^* が 2000 Pa・s 以上とは、剪断速度が小さいときの（熔融）粘度が大きいことを意味している。すなわち、金型内への樹脂の充填と補充後の、ゲート部における樹脂組成物の流動を早く止めることができたため、ゲート部が固化し易くなる。その結果、保圧時間の短縮による面張り不良の発生防止に寄与する。

複素粘性率 η^* が 2000 Pa・s 未満では、ゲートシール時間が長くなるため、保圧時間を短くした場合に、デフォームおよび面張り張り不良が発生する。

複素粘性率 η^* を 2000 Pa・s 以上にする方法としては、例えば、
①微粉末シリカ量を増量する。②タルク量を増量する。③微粉末シリカ量およびタルク量を増量する。④後添加エラストマー量を増量する。⑤プロピレン－エチレン共重合体における 25℃、p-キシレン可溶部の極限粘度を高くする等が挙げられる。

また、本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物は、(2) 90℃、角周波数100、10、0.1及び0.01rad/sにおける剪断貯蔵弾性率 G'_{100} と G'_{10} 、 $G'_{0.1}$ と $G'_{0.01}$ が、各々式(I)および式(II)

$$\log(G'_{100}) - \log(G'_{10}) \geq 0.6 \quad (I)$$

$$\log(G'_{0.1}) - \log(G'_{0.01}) \leq 0.4 \quad (II)$$

を満たす。本要件は、樹脂組成物の糸引き防止に寄与する。

従って、緩和時間が長い成分(長時間緩和成分、すなわち、 ω が0.01～0.1における G' が大きいこと)が多い樹脂組成物ほど、熔融状態で切れ易く、糸引きが起こり難いことになる。すなわち、長時間緩和成分が多いと、変形に対するポリプロピレン分子の配向が均一に起こらないため切れ易くなり、糸引きしないということである。

式(I)の値は、0.6以上、好ましくは0.6～2.0、より好ましくは0.7～2.0である。また、式(II)の値は、0.4以下、好ましくは0.3以下である。

式(I)の値が0.6未満では、糸引きし易くなり、冷却時間を短縮できず、式(II)の値が0.4を超えると、同様に糸引きし易くなり、冷却時間を短縮できないことになる。

式(I)の値を0.6以上にする方法としては、例えば、ポリプロピレン部の分子量分布を狭くする方法等が挙げられる。また、式(II)の値を0.4以下にする方法としては、タルクや微粉末シリカを添加する方法等が挙げられる。

さらに、本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物は、(3) 190℃、角周波数0.0251rad/sにおける剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ は60Pa以上であり、好ましくは250Pa以上である。

剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ が 60 Pa 以上であると、樹脂組成物の糸引き防止に寄与する。

従って、緩和時間が長い成分（長時間緩和成分）が多い樹脂組成物ほど、熔融状態で切れ易く、糸引きが起こり難いことになる。すなわち、長時間緩和成分が多いと、変形に対して熔融樹脂組成物の流動が追いつかずに切れる（糸引きしない）ということである。

剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ が 60 Pa 未満であると、糸引きし易くなり、冷却時間を短縮できないことになる。

剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ を 60 Pa 以上にする方法としては、①微粉末シリカを添加する。②タルクと微粉末シリカをブレンドする方法等挙げられる。

また、本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物は、(4) 190°C 、剪断速度 $\gamma = 1216 \text{ s}^{-1}$ におけるキャピラリー粘度が $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であること、さらに $10 \sim 80 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

キャピラリー粘度を $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、すなわち、熔融樹脂組成物の粘度を低くすることにより、金型への充填時間を短縮でき、成形サイクルの短縮に寄与することになる。

キャピラリー粘度を $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下にすることにより、樹脂組成物の充填時間を短くしたときの、ショートショットやバリ等の不良現象の発生をより有効に防止できる。

キャピラリー粘度を $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下にする方法としては、例えば①プロピレン-エチレンブロック共重合体の 25°C ρ -キシレンおよび沸騰 n -ヘプタンに不溶な成分の極限粘度 $[\eta]$ を小さくする。②エラストマーのメルトインデックス (MI) を高くする方法等が挙げられる。

さらに、本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物は、(5) 示差走

査熱量計（DSC）で測定した冷却温度 10℃/分における結晶化温度は 120℃以上であること、さらに 125～168℃程度であることが好ましい。

結晶化温度が 120℃以上である、すなわち、樹脂組成物の結晶化温度が高いと、ゲート部の固化が早くなり、保圧時間を短縮したときに発生する面張り不良を防止することができる。

結晶化温度は 120℃以上とすることにより、ゲートシール時間が短くなり、保圧を短くした時の、面張り不良およびデフォームの発生をより有効に防止できる。また、冷却を短くした時の、スプール切れなどの不良現象の発生をより有効に防止できる。

結晶化温度を 120℃以上にする方法としては、例えば造核剤を添加する方法や p-キシレンおよび沸騰 n-ヘプタンに不溶な部分の極限粘度 $[\eta]$ を小さくする方法等が挙げられる。

本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物は、ポリプロピレン系樹脂、すなわち、プロピレンの単独重合体または共重合体に、エラストマーやタルク、微粉末シリカ、造核剤等の樹脂以外の成分を含有する組成物であり、その典型的な例は、プロピレン-エチレンブロック共重合体 95～50 質量%、エラストマーの一種又は二種類以上を 5～30 質量%、タルク 0～40 質量%、微粉末シリカ 0.3～10 質量%および造核剤 0.0～0.3 質量%からなる組成物である。

本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物のプロピレン-エチレンブロック共重合体は、（A）極限粘度（135℃デカリン中） $[\eta]$ が 0.3～2.0 で、その立体規則性指標 I_c が 95%以上である 25℃ p-キシレンおよび沸騰 n-ヘプタンに不溶な成分 60～96 質量%、（B）極限粘度（135℃デカリン中） $[\eta]$ が 1.5～9.0 で、エ

チレンに由来する単位を10質量%以上含有する25℃ ρ -キシレンに可溶な成分4~40質量%、よりなり且つメルトインデックス(MI)が20以上(230℃、2.16kgf)である。

プロピレン-エチレンブロック共重合体のメルトインデックス(MI)は20以上、好ましくは20~300である。

20以上とすることにより、充填時における流動性が増加するため、バリ等の不良現象が発生せず、300以下とすることにより、 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ における粘度が上昇し、面張り不良およびデフォームが発生し難い。

25℃ ρ -キシレンおよび沸騰 n -ヘプタンに不溶な成分の極限粘度 $[\eta]$ を0.3以上とすることにより、 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ における粘度が上昇し、面張り不良およびデフォームが発生し難く、2.0以下とすることにより、充填過程での流動性が上昇し、バリ等の不良現象が発生しない。

また、立体規則性指標 I_c を95%以上とすることにより、結晶化温度が上昇する結果、ゲートシール時間が短くなるため、保圧時間を短くした時に面張り不良およびデフォームが発生し難い。

25℃ ρ -キシレンに可溶な成分の極限粘度 $[\eta]$ が1.5以上とすることにより、 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ における粘度が上昇し、面張り不良およびデフォームが発生し難く、9.0以下とすることにより、充填過程における流動性が増加し、バリ等の不良現象が発生しない。

また、エチレンに由来する単位を10質量%以上とすることにより、結晶化温度が高くなり、ゲートシール時間が短くなるため保圧時間を短くした時に、面張り不良およびデフォームが発生し難い。

本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物のプロピレン-エチレン

ブロック共重合体は、公知の方法で製造することができる。例えば、① 1 段目でホモポリプロピレを製造し、次いで 2 段目でエチレン-プロピレン共重合部を製造する多段重合プロセス、② 分子量の異なる二種類以上のホモポリプロピレンを多段階で製造し、次いでエチレン-プロピレン共重合部を製造する多段重合プロセス、③ 1 段目でホモポリプロピレを製造し、次いで 2 段目でエチレン-プロピレン共重合部を製造する多段重合プロセス、次いでエチレン量および分子量の異なる二種類以上のエチレン-プロピレン共重合部体を多段階で製造する重合プロセスおよび④ 別々に製造したホモポリプロピレまたはエチレン-プロピレン共重合体を通常の熔融混練又は溶液混合等で配合する方法等を採用することができる。

① 25℃ p-キシレンおよび沸騰 n-ヘプタンに不溶な成分（成分 A）

（ア）本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物のプロピレン-エチレンブロック共重合体において、25℃ p-キシレンおよび沸騰 n-ヘプタンに不溶な成分は、以下の方法により得られる成分である。

すなわち、（1）試料 5 ± 0.05 g を精秤し、1000 ミリリットルのナス型フラスコに入れ、BHT（酸化防止剤） 1 ± 0.05 g を添加した後、回転子およびパラキシレン 700 ± 10 ミリリットルを投入する。

次いで（2）ナス型フラスコに冷却器をとりつけ、回転子を作動させながら、 140 ± 5 ℃ のオイルバスでフラスコを 120 ± 30 分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。次に、1000 ミリリットルのビーカーにフラスコの内容物を注いだ後、ビーカー内の溶液を回転子で攪拌しながら、25℃ になるまで放冷（8 時間以上）後、析出物を金網でろ取する。この金網でろ取した析出物を、再度上記（1）および（2）

の方法に準じてパラキシレンに溶解した後、3000ミリリットルのビーカーに収容されたメタノール2000±100ミリリットル中にすばやく熱いまま移し、2時間以上回転子で攪拌後、一晚室温（25℃）で放置する。

次いで、析出物を金網でろ取した後、5時間以上風乾後、真空乾燥器にて100℃±5℃で240～270分間乾燥して、p-キシレン不溶部を得る。得られたp-キシレン不溶部1gをソックスレー抽出器を用いて沸騰n-ヘプタンで6時間抽出し、その後、不溶部を5時間以上風乾後、真空乾燥機にて60±5℃で240～270分間乾燥してp-キシレンに不溶で沸騰n-ヘプタンに不溶な部分を得る。

(イ) 立体規則性指標 I_c の測定は以下の方法で行った。

立体規則性指標 I_c は、25℃ p-キシレンおよび沸騰n-ヘプタンに不溶な成分の¹³C NMR測定を行ない、メチル領域のmmmm（化学シフト、21.86 ppm）、mmmr（21.62 ppm）、mmrr（21.07 ppm）、mmrm+rrmr（20.88 ppm）、rrrr（20.36 ppm）およびmrrm（19.95 ppm）由来の吸収ピークの高さ P_{mmmm} 、 P_{mmmr} 、 P_{mmrr} 、 $P_{mmrm+rrmr}$ 、 P_{rrrr} および P_{mrrm} を用いて以下の式で計算した。

$$I_c = [P_{mmmm} \times 100] / [P_{mmmm} + P_{mmmr} + P_{mmrr} + P_{mmrm+rrmr} + P_{rrrr} + P_{mrrm}]$$

なお、 P_{mmmm} 、 P_{mmmr} 、 P_{mmrr} 、 $P_{mmrm+rrmr}$ 、 P_{rrrr} および P_{mrrm} は対応する各ピークのベースラインからの高さにより決定した。

一方、mmmr由来のピークは、mmmm由来のピークのテーリング上に重なるため、常法に従いmmmrのベースラインからの高さからmmmmのテーリングの寄与を差し引き、 P_{mmmr} を決定した。

また、 ^{13}C NMR測定は以下の条件で行った。

溶媒：1，2，4-トリクロロベンゼン／重ベンゼン（90：10体積％）混合溶媒

濃度：150 mg / 3 ml

溶解温度：140℃

測定装置：日本電子（株）製 JNM-EX400 NMR装置

パルス幅：8.7 μs / 45°

パルス繰返し時間：4秒（s）

測定温度：130℃

積算回数：1000回

② p-キシレンに可溶な成分（成分B）

（ア）本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物のプロピレン-エチレンブロック共重合体において、25℃ p-キシレンに可溶な成分は、以下の方法により得られる成分である。

すなわち、試料を 5 ± 0.05 g 精秤して1000ミリリットルのナス型フラスコにいれ、さらにBHT（酸化防止剤） 1 ± 0.05 g を添加した後、回転子およびパラキシレン 700 ± 10 ミリリットルを投入する。次いで、ナス型フラスコに冷却器をとりつけ、回転子を作動させながら、 140 ± 5 ℃のオイルバスでフラスコを 120 ± 30 分間加熱して、試料をパラキシレンに溶解させる。

次に、1000ミリリットルのビーカーにフラスコの内容物を注いだ後、ビーカー内の溶液を回転子で攪拌しながら、25℃になるまで放冷（8時間以上）後、析出物を金網でろ取する。さらに、ろ液をろ紙でろ過した後、このろ液を3000ミリリットルのビーカーに収容されたメタノール 2000 ± 100 ミリリットル中に注ぎ、この液を室温（2

5℃) にて回転子で攪拌しながら、2時間以上放置する。次いで、析出物を金網でろ取した後、5時間以上風乾後、真空乾燥機にて100±5℃で240～270分間乾燥して、p-キシレン可溶成分を回収する。

p-キシレンに可溶成分の含有量(X)は、試料重量をA g、上記方法で回収した可溶成分の重量をC gとすれば、下式で表わされる。

$$X(\text{質量}\%) = [C/A] \times 100$$

(イ) p-キシレン可溶成分のエチレン量測定

p-キシレン可溶部のエチレン量は、 ^{13}C NMR測定により以下の方法により決定した。

p-キシレン可溶部のエチレン量を、 ^{13}C NMR法により評価し、 $T_{\delta\delta}$ 、 $T_{\beta\delta}$ 、 $S_{\gamma\delta}$ 、 $S_{\delta\delta}$ 、 $T_{\beta\beta}$ 、 $S_{\beta\delta}$ および $S_{\beta\beta}$ 炭素に帰属されるピークの面積強度 $I(T_{\delta\delta})$ 、 $I(T_{\beta\delta})$ 、 $I(S_{\gamma\delta})$ 、 $I(S_{\delta\delta})$ 、 $I(T_{\beta\beta})$ 、 $I(S_{\beta\delta})$ および $I(S_{\beta\beta})$ を得る。

そして、これらの面積強度を用いて、EEE、EPE、PPE、PEEおよびPEP triad連鎖分布の分率 f_{EEE} 、 f_{EPE} 、 f_{PPE} 、 f_{PEE} 、 f_{PEP} を以下の式で計算する。

$$f_{EEE} : [I(S_{\delta\delta})/2 + I(S_{\gamma\delta})/4] / [I(S_{\delta\delta})/2 + I(S_{\gamma\delta})/4 + I(T_{\delta\delta}) + I(T_{\beta\delta}) + I(T_{\beta\beta}) + I(S_{\beta\delta}) + I(S_{\beta\beta})]$$

$$f_{EPE} = I(T_{\delta\delta}) / [I(S_{\delta\delta})/2 + I(S_{\gamma\delta})/4 + I(T_{\delta\delta}) + I(T_{\beta\delta}) + I(T_{\beta\beta}) + I(S_{\beta\gamma}) + I(S_{\beta\beta})]$$

$$f_{PPE} = I(T_{\beta\delta}) / [I(S_{\delta\delta})/2 + I(S_{\gamma\delta})/4 + I(T_{\delta\delta}) + I(T_{\beta\delta}) + I(T_{\beta\beta}) + I(S_{\beta\delta}) + I(S_{\beta\beta})]$$

$$f_{PEE} = I(S_{\beta\delta}) / [I(S_{\delta\delta})/2 + I(S_{\gamma\delta})/4 + I(T_{\delta\delta}) + I(T_{\beta\delta}) + I(T_{\beta\beta}) + I(S_{\beta\delta}) + I(S_{\beta\beta})]$$

$$f_{PEP} : I(S_{\beta\beta}) / [I(S_{\delta\delta}) / 2 + I(S_{\gamma\delta}) / 4 + I(T_{\delta\delta}) + I(T_{\beta\delta}) + I(T_{\beta\beta}) + I(S_{\beta\delta}) + I(S_{\beta\beta})]$$

従って、エチレン量（モル%） $[E_t \text{（モル%）}]$ は、これらの分率を用いて以下の式で計算することができる。

$$\text{エチレン量（モル%）} = 100 \times [f_{EEE} + 2(f_{EEP} + f_{EPE}) / 3 + (f_{PEP} + f_{PPE}) / 3] \times 3$$

すなわち、エチレン量（質量%）は、以下の式で計算することができる。

$$\text{エチレン量（質量%）} = [28 E_t \text{（モル%）} / \{28 E_t \text{（モル%）} + 42 (100 - E_t \text{（モル%）})\}] \times 100$$

なお、 ^{13}C NMR測定条件は、 25°C p-キシレンおよび沸騰 n-ヘプタンに不溶な成分（成分A）の測定条件と同一である。

本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物のエラストマーのメルトインデックス（MI）は、 $0.5 \sim 20$ （ 230°C 、 2.16 kgf ）である。

0.5 以上とすることにより、充填時における流動性が増加し、バリ等の不良現象が発生せず、 20 以下とすることにより、 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ における粘度が上昇するため、面張り不良およびデフォームが発生し難い。

エラストマーとしては、例えばエチレン- α -オレフィン共重合体、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレントリブロックブロック共重合体、スチレン-（エチレン/1-ブテン）-スチレントリブロック共重合体、スチレン-（エチレン/プロピレン）-スチレン共重合体、スチレン-（エチレン/1-ブテン）ブロック共重合体、スチレン-ブ

タジエンスチレン共重合体のブタジエン部を水添したゴムであって、水添率が95モル%以下のもの、1-2ビニル結合が20モル%以下からなるブタジエンブロック（ブロックI）と1-2ビニル結合が50～80モル%からなるブタジエンブロック（ブロックII）からなる、ジブロック（ブロックI-ブロックII）共重合体またはトリブロック（ブロックI-ブロックII-ブロックI）共重合体等が挙げられる。

本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物のタルクの含有量は、0～40質量%である。含有量が40質量%以下とすることにより、充填時における流動性が増加し、バリ等の不良現象が発生しない。

本発明のタルクの平均粒径は10 μ m以下である。10 μ m以下とすることにより、 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ における粘度や $\omega = 0.0251 \text{ rad/s}$ における剪断貯蔵弾性率が上昇するため、保圧時間を短くした時に面張り不良およびデフォームが発生し難く、冷却時間を短くした時には糸引きが起こり難い。

タルクの平均粒径は、「粒子計測技術（粉体工学学会編、日刊工業新聞社、平成6年11月1日発行）」の測定原理に基づき、レーザー光回折散乱方式の粒度分布計を用いて測定した。

測定機器は、島津製作所製SALD-2000型を用いた。なお、タルクの屈折率は1.60-0.10iとした。

微粉末シリカの含有量は、0.3～10質量%である。微粉末シリカの量が0.3質量%以上とすることにより、 $\omega = 0.1 \text{ rad/s}$ における粘度や $\omega = 0.0251 \text{ rad/s}$ における剪断貯蔵弾性率が上昇するため、保圧時間を短くした時に面張り不良およびデフォームが起こり難く、冷却時間を短くした時に糸引きが起こり難い。

また、微粉末シリカの含有量を10質量%以下とすることにより、充

填時における流動性が増加し、バリ等の不良現象が発生しない。

本発明の微粉末シリカの一次粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である。

$0.1\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、 $\omega = 0.1\ \text{rad/s}$ における粘度や $\omega = 0.0251\ \text{rad/s}$ における剪断貯蔵弓単性率が上昇するため、保圧時間を短くした時に面張り不良、デフォームが発生し難く、冷却時間を短くした時に糸引きが起こり難い。

微粉末シリカとしては、沈降シリカ、シリカゲルおよびアエロジル等が挙げられ、アエロジルが好ましい。

微粉末シリカの一次粒子径の測定は、下記のようにして行なった。

微粉末シリカをコロジオン支持膜をつけたグリッド上に振り掛け、ブローアで軽く余分な粉末を除去した後、透過型電子顕微鏡により観察する。

微粉末シリカの平均一次粒子径は、Journal of Material Science 1211、21 (1986) に従い、この透過型電子顕微鏡写真より求めた。

本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物の造核剤の具体例としては、高融点ポリマー、有機カルボン酸またはその金属塩、芳香族スルホン酸塩またはその金属塩、有機リン酸化合物またはその金属塩、ジベンジリデンソルビトールまたはその誘導体、ロジン酸部分金属塩、無機微粒子、イミド類、アミド類、キナクリドン類、キノン類またはこれらの混合物が挙げられる。

これらの造核剤は、一種類を用いてもよく、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

高融点ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタン等の

ポリビニルシクロアルカン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリ 3-メチルペンテン-1、ポリ 3-メチルブテン-1、ポリアルケニルシラン等が挙げられる。

金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピロールカルボン酸ナトリウム等が挙げられる。

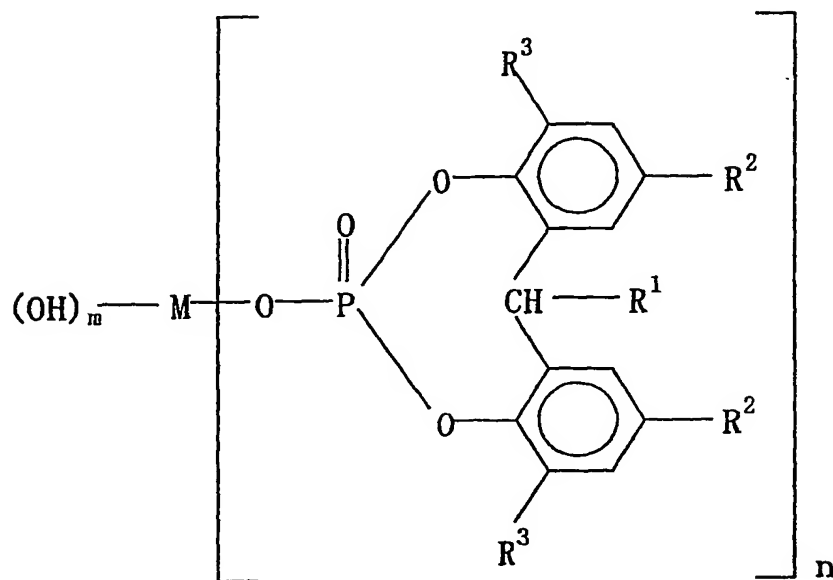
ジベンジリデンソルビトール又はその誘導体としては、ジベンジリデンソルビトール、1, 3:2, 4-ビス (o-3, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス (o-2, 4-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス (o-4-エチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3:2, 4-ビス (o-4-クロロベンジリデン) ソルビトール、1, 3:2, 4-ジベンジリデンソルビトール等が挙げられる。

また、具体的には、新日本理化（製）のゲルオールMDやゲルオールMD-R（商品名）等も挙げられる。

ロジン酸部分金属塩としては、荒川化学工業（製）のピンクリスタルKM1600、ピンクリスタルKM1500、ピンクリスタルKM1300（商品名）等が挙げられる。

無機微粒子としては、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉末、アルミナ、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉末、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、硫化モリブデン等が挙げられる。

本発明のポリプロピレン系複合樹脂組成物は、中でも下記一般式で示される有機リン酸金属塩および／またはタルク等の無機微粒子を用いることが臭いの発生が少なく好ましい。



(式中、R¹は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、R²及びR³はそれぞれ水素原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム及び亜鉛のうちのいずれかを示し、Mがアルカリ金属のときmは0を、nは1を示し、Mがアルカリ土類金属又は亜鉛のときnは1又は2を示し、nが1のときmは1を、nが2のときmは0を示し、Mがアルミニウムのときmは1を、nは2を示す。)

有機リン酸金属塩の具体例としては、アデカスタブNA-11やアデカスタブNA-21〔旭電化株式会社（製）〕が挙げられる。

また、アミド化合物としては、アジピン酸ジアニリド、スペリン酸ジアニリド等が挙げられる。

本発明の造核剤の含有量は、0.0～0.3質量%であることが好ましい。

実施例

次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造]

(1) 触媒の調製

①マグネシウム化合物の調製

内容積約6リットルの攪拌機付きのガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換し、これにエタノール〔和光純薬(株)製、試薬特級〕約2400g、ヨウ素〔和光純薬(株)製、試薬特級〕16g及び平均粒径350 μ mの粒状金属マグネシウム160gを仕込み、攪拌しながら環流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状生成物を得た。この固体状生成物を含む反応液を減圧下で乾燥することにより、マグネシウム化合物(固体生成物)を得た。

②固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積500ミリリットルのガラス製三口フラスコに、上記①で得られたマグネシウム化合物16g、精製ヘプタン80ミリリットル、四塩化ケイ素2.4ミリリットルおよびフタル酸ジエチル2.3ミリリットルを仕込んだ。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン77ミリリットルを投入し、110℃で2時間反応させた後、さらに四塩化チタン122ミリリットルを加え、110℃で2時間反応させ、次いで精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分

を得た。

③予備重合

5 リットルのガラス製攪拌機および温度計付き三口フラスコを用いて、モレキュラーシーブ 4 A 及び窒素バブリングにより、脱水したヘプタンを、窒素気流下で 4 リットル投入した後、25℃でトリエチルアルミニウム (TEA) 26.8 ミリモル、次にジシクロペンチルジメトキシシラン (DCPDMS) 2.5 ミリモル、更に固体触媒成分を Ti 原子当たり 5.3 ミリモル (3.8 g - 固体触媒) を攪拌しながら添加した。

次に、攪拌しながら常温にてプロピレンを連続投入し、固体触媒当たり 0.3 倍量のポリプロピレンが生成するように予備重合を行なった。この生成物を予備重合触媒として以下の重合に使用した。

④ポリプロピレンの製造

(プロピレンの重合)

よく窒素置換し、乾燥した 10 リットルの耐圧オートクレーブに、モレキュラーシーブでよく脱水した n-ヘプタン 6 リットルを窒素気流中で仕込んだ。次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) 7.5 ミリモル及び DCPDMS 0.5 ミリモルを加えた後、80℃にて窒素をプロピレンで置換し、水素 4.0 kg/cm²G を精密ゲージにて導入し、さらにプロピレンを 8.0 kg/cm²G になるまで攪拌しながら導入した。次に、上記③で得られた予備重合触媒を Ti 原子換算で 0.05 ミリモル仕込んだ後、8.0 kg/cm²G になるようにプロピレンを連続的に導入するとともに、重合温度を 80℃に保持して 2 時間反応を行った。

次いで、オートクレーブ内をプロピレンで置換した後、水素を 0.2

$\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 導入し、 80°C に保持しながら $4.0\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ まで昇圧して 30 分間重合を行った。

このプロピレン単独重合における 1 段目と 2 段目の反応重量比を積算流量計の値を用いて概算したところ、2 段目の反応量は全反応量の 8 % であった。

(プロピレン-エチレンの重合)

系内を脱圧後にポリプロピレンを少量サンプリングし、オートクレーブ内をプロピレンで置換した後、水素を $0.01\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 導入した。エチレン/プロピレンを流量比 $0.35/1.0$ で連続的に導入し、圧力 $5.0\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、 57°C で 20 分間重合を行った。

大気圧まで脱圧、*n*-ヘプタンを含む重合パウダーをステンレスの 400 メッシュの金網を用いて 57°C で分離し、さらに 57°C のヘプタン 4 リットルを用いて 30 分間攪拌洗浄後、再び 400 メッシュでパウダーを分離、乾燥させてプロピレン-エチレンブロック共重合体 2.15 kg を得た。

このプロピレン-エチレンブロック共重合体の諸物性を表 1 に示す。
実施例 1～5 及び比較例 1～4

1. 配合に用いた原料

①プロピレン-エチレンブロック共重合体

上記で製造したプロピレン-エチレンブロック共重合体を用いた。

②エラストマー

SEBS [スチレン- (エチレン/1-ブテン) -スチレントリブロック共重合体] : スチレン量 18 質量%、 $MI=4.0$ 、EOM (エチレン-1-オクテンゴム) : 密度 $0.863\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $MI=1.4$ 、EBM (エチレン-1-ブテンゴム) : 密度 $0.863\text{ g}/\text{cm}^3$ 、③タル

ク：平均粒子径 $4\ \mu\text{m}$ 、浅田製粉社製 FFR、④微粉末シリカ：アエロジル A-1（一次粒子径 $15\ \text{nm}$ ）、⑤造核剤：ポリプロピレン結晶化温度向上用有機リン酸エステル金属塩系造核剤 N-1 [リン酸 2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジブチルフェニル）ナトリウム]、N-2（p-tert-ブチル安息香酸アルミニウム）

2. ポリプロピレン系複合樹脂組成物の製造

表 2 または表 3 の使用量に従い、プロピレン-エチレンブロック共重合体、エラストマー、必要に応じタルクおよび微粉末シリカからなる混合物に酸化防止剤を添加した後、異方向二軸混練機[(株)神戸製鋼所、2FCM]を用いて、設定温度 200°C 、スクリュウ回転数 900 回転で機械的に混練後、押出し機にてストランドを形成した後、ペレタイザーにて造粒し、ポリプロピレン系複合樹脂組成物を作成した。その後、十分な乾燥を行い成形用原料とした。

このポリプロピレン系複合樹脂組成物組成物について、キャピラリー粘度、複素粘性率 η^* 、剪断貯蔵弾性率 G' および結晶化温度の測定を行った。

また、成形品について面張り、デフォームおよび糸引きの評価を行った。

以下に、キャピラリー粘度、複素粘性率 η^* 、剪断貯蔵弾性率 G' および結晶化温度の測定法並びに成形品の面張り、デフォームおよび糸引きの評価法を述べる。

3. キャピラリー粘度測定

キャピラリー粘度測定は、東洋精器製作所製キャピログラフを用い、 $L/D = 40/1$ 、 190°C の条件で測定した。結果を、表 2 及び表 3 に示す。

4. 複素粘性率 η^* および剪断貯蔵弾性率 G' の測定

レオメトリックス社製 RMS 装置に円錐円盤粘度計をとりつけ、歪み 30%、温度 190℃ で角周波数 ω が 0.01 (rad/s) から 100 (rad/s) の範囲で複素粘性率 η^* および剪断貯蔵弾性率 G' の測定の測定を行い、角周波数 ω が 0.01 における η^* の値と ω が 100、10、0.1、0.01、および 0.0251 (rad/s) における G' の値を求めた。結果を、表 2 及び表 3 に示す。

図 1 に、実施例 3 および比較例 1 における角周波数 ω (横軸) - 剪断貯蔵弾性率 G' (縦軸) の関係を示す。

5. 結晶化温度の測定

結晶化温度の測定は、パーキンエルマー社製 DSC-7 を用い、試料を 220℃ で 3 分間加熱後、10℃/分で 50℃ まで冷却することにより行ない、結晶化温度は、得られた吸熱曲線のピークの温度から求めた。結果を、表 2 及び表 3 に示す。

6. 面張りおよびデフォームの評価

①金型形状

成形品形状：長さ 420 mm、幅 100 mm、厚さ 3 mm の平板

ゲート形状：フィルムゲート 幅 4 mm、厚さ 1 mm、長さ 3 mm

ランナー形状：台形；上辺 6 mm、下辺 8 mm、高さ 7 mm、スプー
ルからゲートまでの距離 440 mm

②成形条件

成形機：東芝機械 1S200CNNH

シリンダー温度設定：ノズル；210℃、H1；220℃、H2；2
10℃、H3（ホッパー下）；200℃

金型温度設定：40℃

射出圧力：100 Kg / cm²

スクリー回転数：100 rpm

充填時間：2 秒 (s)

③面張りおよびデフォームが解消される保圧時間の決定

上記②の金型を用い、上記①の成形条件で冷却時間 13 秒 (s) を固定し、保圧時間を変えて成形品を作成し、面張りおよびデフォームがなくなる保圧時間を決定した。結果を、表 2 及び表 3 に示す。

7. 糸引きの評価

①金型

製品形状：縦 100 mm、横 75 mm、幅 45 mm および厚さ 2 mm の箱型製品、図 2 に製品形状を示す。

ゲート：ダイレクトゲート

②成形条件

成形機：東芝機械 1 S 1 0 0 F III

シリンダー設定温度：NH (ノズル下) ; 160℃、H1 ; 200℃、
H2 ; 200℃、H3 ; 200℃

金型温度：固定側 ; 設定温度 15℃、移動側 ; 設定温度 40℃

射出圧力：17 kg / cm²、保圧 ; 20 kg / cm²

充填時間と保圧時間の和：7 秒 (s)

保圧切り替え位置：15 mm

型開き：型を 30 m / 分で 310 mm (型間の間隔) まで、その後、
7 / 分で 360 mm まで開いた。

③糸引きが解消される冷却時間

冷却時間を変えて、成形品のスプールの先に現れる糸引きの長さを観察した。

10個の成形品の全ての糸引きの長さが、2cm以下になる時間を、冷却時間とした。結果を、表2及び表3に示す。

表 1

		単位	ポリプロピレン部
25℃キシレン及び 沸騰n-ヘプタン に不溶成分	立体規則性[I_c]	%	99.2
	極限粘度[η]	dl/g	0.81
	含有量	質量%	92.0
25℃キシレンに 可溶成分	エチレン含有量	質量%	33.0
	極限粘度[η]	dl/g	6.4
	含有量	質量%	5.6

表 2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
7-オクテン-エチレン共重合体 質量%		52.9	52.9	51.9	66.0	52.9
ゴム	ゴム 1 質量%	EOM 25	SEBS 5	SEBS 5	EOM 30	EOM 25
	ゴム 2 質量%	—	EOM 20	EOM 20	—	—
タルク 質量%		20	20	20	—	20
微粉末シリカ 質量%		1.9	1.9	2.9	3.8	1.9
造核剤	種類	N-1	N-1	N-1	N-1	N-2
	質量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
複素粘性率 η^* Pa.s		5740	7700	6800	3385	5800
$\log(G'_{100}) - \log(G'_{10})$		0.87	0.82	0.77	0.84	0.88
$\log(G'_{0.1}) - \log(G'_{0.01})$		0.13	0.16	0.19	0.06	0.14
剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ Pa		237	324	300	131	242
キャピラリー粘度 Pa.s		76	76	76	73	75
結晶化温度 $^{\circ}\text{C}$		130	131	131	130	130
面張り、デフォームが解消される 保圧時間 s		20	18	18	22	20
糸引きが解消される 冷却時間 s		20	15	15	45	20

表 3

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリプロピレン-エチレン共重合体 質量%		69.8	69.8	69.8	69.8
ゴム	ゴム 1 質量%	EOM 30	EBM 30	SEBS 5	SEBS 30
	ゴム 2 質量%	—	—	EOM 25	EBM 25
タルク 質量%		—	—	—	—
微粉末シリカ 質量%		—	—	—	—
造核剤 質量%		0.2	0.2	0.2	0.2
複素粘性率 η^* Pa. s		1310	1430	1570	1790
$\log(G'_{100}) - \log(G'_{10})$		0.93	0.97	0.90	0.90
$\log(G'_{0.1}) - \log(G'_{0.01})$		0.35	0.22	0.26	0.12
剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ Pa		13.5	10	14.5	31
キャピラリー粘度 Pa. s		66	68	65	66
結晶化温度 $^{\circ}\text{C}$		130	130	130	130
面貼り、デフォームが解消される 保圧時間 s		24	24	24	24

産業上の利用可能性

本発明によれば、射出成形における成形サイクルを短縮した場合でも、ショートショット、バリ、面張り不良、デフォームおよび糸引き等の不良現象が発生し難いポリプロピレン系複合樹脂組成物が得られる。

従って成形サイクルを短縮することが可能であるため、一日当たりの生産製品数が増加し、コスト低下が図れる。

請求の範囲

1. (1) 190℃、角周波数 (ω) 0.1 rad/s における複素粘性率 η^* が 2000 Pa·s 以上で、

(2) 90℃、角周波数 100、10、0.1 および 0.01 rad/s における剪断貯蔵弾性率 G'_{100} および G'_{10} 、 $G'_{0.1}$ および $G'_{0.01}$ が、式 (I) および式 (II) を満たし、

$$\log(G'_{100}) - \log(G'_{10}) \geq 0.6 \quad (I)$$

$$\log(G'_{0.1}) - \log(G'_{0.01}) \leq 0.4 \quad (II)$$

(3) 190℃、角周波数 0.0251 rad/s における剪断貯蔵弾性率 $G'_{0.0251}$ が 60 Pa 以上であるポリプロピレン系複合樹脂組成物。

2. 190℃、剪断速度 $\dot{\gamma} = 1216 \text{ s}^{-1}$ におけるキャピラリー粘度が 100 Pa·s 以下で、示差走査熱量計 (DSC) で測定した冷却温度 10℃/分における結晶化温度が 120℃以上である請求項 1 に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

3. (1) (A) 極限粘度 (135℃デカリン中) $[\eta]$ が 0.3～2.0 で、その立体規則性指標 I_c が 95% 以上である 25℃ p-キシレンおよび沸騰 n-ヘプタンに不溶な成分 60～96 質量%、(B) 極限粘度 (135℃デカリン中) $[\eta]$ が 1.5～9.0 で、エチレンに由来する単位を 10 質量% 以上含有する 25℃ p-キシレンに可溶な成分 4～40 質量%、よりなり且つメルトインデックス (MI) が 20 以上 (230℃、2.16 kgf) であるプロピレン-エチレンブロック共

重合体 95～50質量%、

(2) メルトインデックス (MI) が 0.5～20 (230℃、2.16 kgf) であるエラストマーの一種又は二種類以上を 5～30質量%、

(3) 平均粒径 10 μ m以下のタルク 0～40質量%、

(4) 一次粒子径が 0.1 μ m以下の微粉末シリカ 0.3～10質量%、
および (5) 造核剤 0.0～0.3質量%、

からなる請求項 1 または請求項 2 に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

4. エラストマーが、エチレンと α -オレフィンの共重合体である請求項 3 に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

5. エラストマーが、スチレンー (エチレン/1-ブテン) -スチレントリブロック共重合体 (SEBS) またはスチレンー (エチレン/プロピレン) -スチレントリブロック共重合体 (SEPS) である請求項 3 に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

6. エラストマーが、エチレンと α -オレフィンの共重合体と、スチレンー (エチレン/1-ブテン) -スチレントリブロック共重合体 (SEBS) および/またはスチレンー (エチレン/プロピレン) -スチレントリブロック共重合体 (SEPS) よりなる請求項 3 に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

7. 微粉末シリカが、アエロジルである請求項 3 に記載のポリプロピレン系複合樹脂組成物。

図 1

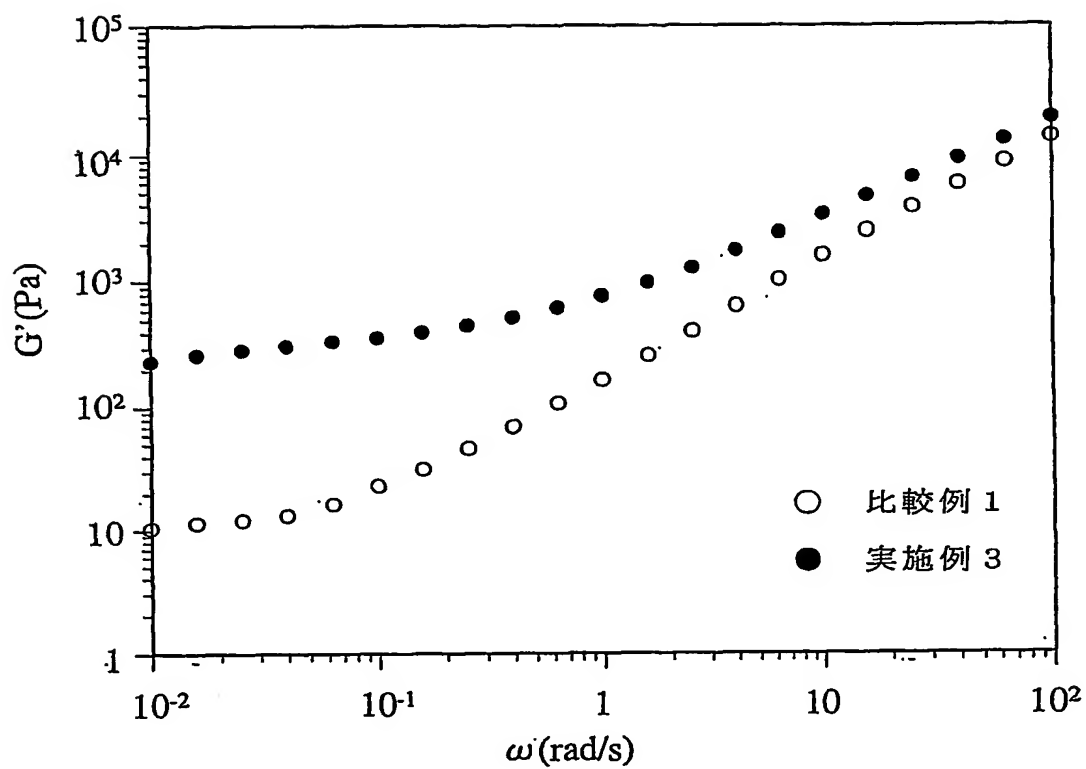
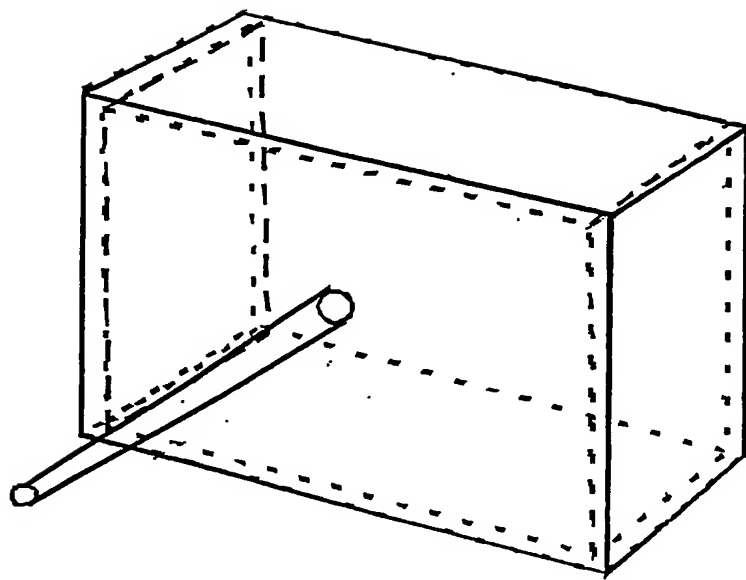


図 2



2 / 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.
PCT/JP03/01059A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-72828 A (Japan Polychem Corp.), 21 March, 2001 (21.03.01), All references (Family: none)	1-7
A	JP 2001-2841 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), All references (Family: none)	1-7
A	JP 2000-248147 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 12 September, 2000 (12.09.00), All references (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2003 (07.04.03)Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.




INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/01059

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-328598 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 22 December, 1997 (22.12.97), All references (Family: none)	1-7
A	JP 9-263665 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 07 October, 1997 (07.10.97), All references (Family: none)	1-7
A	JP 9-328526 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 22 December, 1997 (22.12.97), All references (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L53/00								
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L53/00								
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの								
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)								
C. 関連すると認められる文献								
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号						
A	JP 2001-72828 A (日本ポリケム株式会社) 2001. 03. 21, 全文献 (ファミリーなし)	1-7						
A	JP 2001-2841 A (出光石油化学株式会社) 2001. 01. 09, 全文献 (フ ァミリーなし)	1-7						
A	JP 2000-248147 A (出光石油化学株式会社) 2000. 09. 12, 全文献 (ファミリーなし)	1-7						
A	JP 9-328598 A (三井化学株式会社) 1997. 12. 22, 全文献 (ファミ	1-7						
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。								
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献				
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献							
国際調査を完了した日 <div style="text-align: right;">07. 04. 03</div>	国際調査報告の発送日 <div style="text-align: right; font-size: 1.2em;">22.04.03</div>							
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 60%; border: none;"> 特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子 </td> <td style="width: 10%; text-align: center; border: none;">  </td> <td style="width: 30%; border: none;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">4 J</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; margin-left: 10px;">8 4 1 6</div> </td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="border: none;"> 電話番号 03-3581-1101 内線 3455 </td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">4 J</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; margin-left: 10px;">8 4 1 6</div>	電話番号 03-3581-1101 内線 3455		
特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子		<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">4 J</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block; margin-left: 10px;">8 4 1 6</div>						
電話番号 03-3581-1101 内線 3455								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	リーなし)	
A	JP 9-263665 A (出光石油化学株式会社) 1997. 10. 07 , 全文献 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 9-328526 A (三井化学株式会社) 1997. 12. 22 , 全文献 (ファミリーなし)	1-7